

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Februar 2001 (08.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/09148 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 11/00, C08F 4/69, 10/00 (74) Anwalt: MEYER, Thomas; BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07103 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Juli 2000 (25.07.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 35 592.4 2. August 1999 (02.08.1999) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): ELENAC GMBH [DE/DE]; 77694 Kehl (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SCHOPF, Markus [DE/DE]; Albert-Blank-Strasse 38, 65931 Frankfurt (DE). SUNDERMEYER, Joerg [DE/DE]; An den Steinbrüchen 7, 35041 Marburg-Michelbach (DE). KIEPKE, Jennifer [DE/DE]; Marktgasse 18, 35037 Marburg (DE). RU-FANOV, Konstantin A. [RU/DE]; G.-Hauptmann-Strasse 14-16, 51379 Leverkusen (DE). HEITZ, Walter [DE/DE]; Am Schmidtborn 5, 35274 Kirchhain (DE). PEUCKER, Uwe [DE/DE]; Espenhausen 23, 35091 Cölbe (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/09148 A1

(54) Title: IMIDOCHROME COMPOUNDS CONTAINED IN CATALYST SYSTEMS FOR OLEFIN POLYMERISATION

(54) Bezeichnung: IMIDOCHROMVERBINDUNGEN IN KATALYSATORSYSTEMEN FÜR DIE OLEFINPOLYMERISATION

(57) Abstract: The present invention relates to catalyst system containing at least one imidochrome compound and at least one activation compound. This invention also relates to imidochrome compounds, to a method for olefin polymerisation and to methods for producing said imidochrome compounds.

(57) Zusammenfassung: Katalysatorsysteme, enthaltend mindestens eine Imidochromverbindung und mindestens eine Aktivatorverbindung, Imidochromverbindungen, ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, sowie Verfahren zur Herstellung von Imidochromverbindungen.

Imidochromverbindungen in Katalysatorsystemen für die Olefin-polymerisation

5 Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Katalysatorsysteme, die Imidochromverbindungen enthalten, neue Imidochromkomplexe, ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, sowie Verfahren
10 zur Herstellung von Imidochromkomplexen.

- Viele der Katalysatoren, die zur Polymerisation von α -Olefinen eingesetzt werden, basieren auf immobilisierten Chromoxiden (siehe z. B. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology",
15 1981, Vol.16, S. 402). Diese ergeben i.a. Ethylenhomo- und Copolymere mit hohen Molekulargewichten, sind jedoch relativ unempfindlich gegenüber Wasserstoff und erlauben somit keine einfache Kontrolle des Molekulargewichts. Demgegenüber läßt sich durch Verwendung von Bis(cyclopentadienyl)- (US 3,709,853),
20 Bis(indenyl)- oder Bis(fluorenyl)chrom (US 4,015,059), das auf einen anorganischen, oxidischen Träger aufzogen ist, das Molekulargewicht von Polyethylen durch Zugabe von Wasserstoff einfach steuern.
- 25 Wie bei den Ziegler-Natta-Systemen ist man auch bei den Chromverbindungen seit kurzem auf der Suche nach Katalysatorsystemen mit einem einheitlich definierten, aktiven Zentrum, sogenannten Single-Site-Katalysatoren. Durch gezielte Variation des Ligandgerüsts sollen Aktivität, Copolymerisationsverhalten des Katalysators und die Eigenschaften der so erhaltenen Polymere einfach
30 verändert werden können.

- Die Darstellung von Bis(tert.butylimido)bis(trimethylsiloxy)chrom durch Umsetzung von Dioxochromdichlorid mit Tert. butyl(trimethylsilyl)amin wurde von W. Nugent et al. in Inorg. Chem. 1980,
35 19, 777-779 beschrieben. Diaryl-Derivate dieser Verbindung Bis(tert.butylimido)di(aryl)chrom wurden von G. Wilkinson et al. in J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 1988, 53-60 dargestellt. Die entsprechenden Dialkyl-Komplexe wurden erstmals von C. Schaverien et al. beschrieben (Organomet. 9 (1990), 774-782). Sie konnten auch
40 eine Monoimidochromverbindung Tert.butylimido(oxo)chromdichlorid durch Umsetzung von Tert.butylimido-bis(trimethylsilano-lato)oxochrom mit Phosphorpentachlorid isolieren (W. Nugent, Inorg. Chem. 1983, 22, 965-969).

EP-A-641804 beschreibt die Verwendung von Bis(alkylimido)- und Bis(arylimido)chrom(VI) Komplexen zur Polymerisation von Olefinen. In EP-A-816384 werden diese Bis(imido)chrom(VI) Komplexe auf Polyaminostyrol geträgert zur Polymerisation von

5 Ethylen und Copolymerisation von Ethylen mit höheren α -Olefinen verwendet. Die Darstellung der Bis(arylimido)chromdichloride ist hierbei ein dreistufiger Syntheseweg, da die Umsetzung von Dioxochromdichlorid mit N-Trimethylsilylanilinen nicht zu Bis(arylimido)chromdichlorid führt.

10

G. Wilkinson et al. konnten Tert.butylimidochrom(V)trichlorid und dessen Donor-koordinierte Derivate darstellen (J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 1991, 2051-2061).

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun darin, neue Katalysatorsysteme zu finden, die sich einfach modifizieren lassen und zur Polymerisation von α -Olefinen geeignet sind.

Weiterhin bestand die Aufgabe darin, einen verbesserten Syntheseweg zur Darstellung von Bis(imido)chrom(VI)verbindungen zu finden.

20

Demgemäß wurden Katalysatorsysteme gefunden, enthaltend

25 (A) mindestens eine Imidochromverbindung, erhältlich durch ein Verfahren, welches folgende Verfahrensschritte beinhaltet:

(a) Kontaktieren einer Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung $R^1-N=S=O$ oder $R^2-N=S=O$, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

30

R^1 C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, wobei der organische Rest R^1 auch inerte Substituenten tragen kann, SiR^3_3 ,

35 R^2 $R^3C=NR^4$, $R^3C=O$, $R^3C=O(OR^4)$, $R^3C=S$, $(R^3)_2P=O$, $(OR^3)_2P=O$, SO_2R^3 , $R^3R^4C=N$, NR^3R^4 oder BR^3R^4 ,

R^3, R^4 unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 und R^4 auch inerte Substituenten tragen können,

40

45

3

- (b) Kontaktieren des so erhaltenen Reaktionsproduktes mit Chlor, wenn eine Sulfinylverbindung $R^1-N=S=O$ eingesetzt wurde und für den Fall, daß eine N-Sulfinylverbindung $R^2-N=S=O$ eingesetzt wurde, mit Chlor oder Sulfurylchlorid oder mit keinem weiteren Reagens,

(B) mindestens eine Aktivatorverbindung

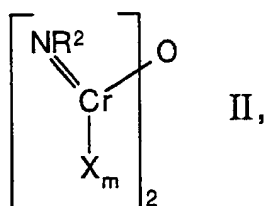
und

10

- (C) gegebenenfalls einen oder mehrere weitere für die Polymerisation von Olefinen übliche Katalysatoren.

Weiterhin wurden Imidochromverbindungen der allgemeinen Formel II,

20

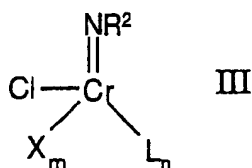


gefunden, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 25 R^2 $R^3C=NR^4$, $R^3C=O$, $R^3C=O(OR^4)$, $R^3C=S$, $(R^3)_2P=O$, $(OR^3)_2P=O$, SO_2R^3 , $R^3R^4C=N$, NR^3R^4 oder BR^3R^4 ,
 X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR^5R^6 , $NP(R^5)_3$, OR^5 , $OSi(R^5)_3$, SO_3R^5 , $OC(O)R^5$, β -Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder
 30 sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
 R^3-R^6 unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 bis R^6 auch inerte Substituenten tragen
 35 können,
 m 1 für dianionische X , 2 für monoanionische X .

Auch wurden Imidochromverbindungen der allgemeinen Formel III

40

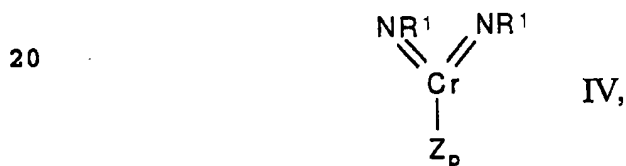


45

gefunden, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- R^2 $R^3C=NR^4$, $R^3C=O$, $R^3C=O(OR^4)$, $R^3C=S$, $(R^3)_2P=O$, $(OR^3)_2P=O$, SO_2R^3 , $R^3R^4C=N$, NR^3R^4 oder BR^3R^4 ,
- X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR^5R^6 , $NP(R^5)_3$, OR^5 , $OSi(R^5)_3$, SO_3R^5 , $OC(O)R^5$, β -Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- R^3-R^6 unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 bis R^6 auch inerte Substituenten tragen können,
- m 1 für dianionische X , 2 für monoanionische X
- L neutraler Donor,
- $15\ n$ 0 bis 3.

Des weiteren wurde ein Verfahren zur Herstellung einer Imido-chromverbindung der allgemeinen Formel IV gefunden,



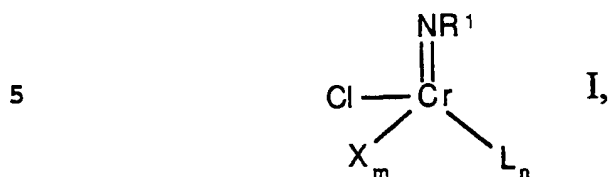
25 worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- R^1 C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, wobei der organische Rest R^1 auch inerte Substituenten tragen kann, SiR^3_3 ,
- $30\ Z$ unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR^5R^6 , $NP(R^5)_3$, OR^5 , $OSi(R^5)_3$, SO_3R^5 , $OC(O)R^5$, β -Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- $35\ R^3, R^5, R^6$ unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 , R^5 und R^6 auch inerte Substituenten tragen können,
- $40\ p$ 1 für dianionische Z , 2 für monoanionische Z ,

45 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung R^1 -NSO umsetzt.

5

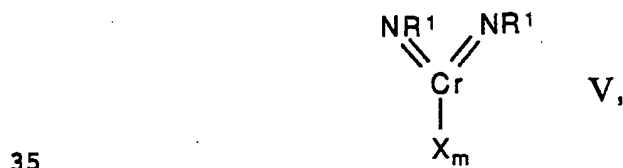
Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung einer Imidochrom-
verbindung der allgemeinen Formel I gefunden



worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 10 X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR^5R^6 ,
 $\text{NP}(\text{R}^5)_3$, OR^5 , $\text{OSi}(\text{R}^5)_3$, SO_3R^5 , $\text{OC}(\text{O})\text{R}^5$, β -Diketonat,
 Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder
 sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
 15 R^1 C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1
 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Aryl-
 rest, wobei der organische Rest R^1 auch inerte
 Substituenten tragen kann, SiR^3_3 ,
 $\text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6$ unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl,
 20 C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest
 und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser
 an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organi-
 schen Reste R^3 , R^5 und R^6 auch inerte Substituenten tra-
 gen können,
 25 L neutraler Donor,
 n 0 bis 3,
 m 1 für dianionische X, 2 für monoanionische X

dadurch gekennzeichnet, daß man eine Imidochromverbindung der
 30 allgemeinen Formel V



worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 40 R^1 C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1
 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Aryl-
 rest, wobei der organische Rest R^1 auch inerte
 Substituenten tragen kann, SiR^3_3 ,
 X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR^5R^6 ,
 $\text{NP}(\text{R}^5)_3$, OR^5 , $\text{OSi}(\text{R}^5)_3$, SO_3R^5 , $\text{OC}(\text{O})\text{R}^5$, β -Diketonat,
 45 Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder
 sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,

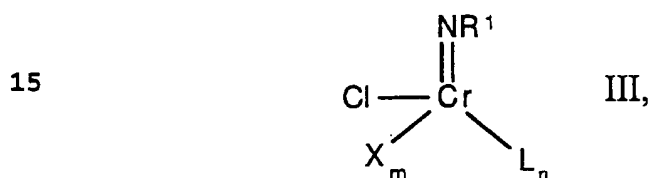
6

- R^3, R^5, R^6 unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 , R^5 und R^6 auch inerte Substituenten tragen können,
- m 1 für dianionische X, 2 für monoanionische X,

mit Chlor umgesetzt.

10

Auch wurde ein Verfahren zur Herstellung einer Imidochromverbindung der allgemeinen Formel III gefunden,



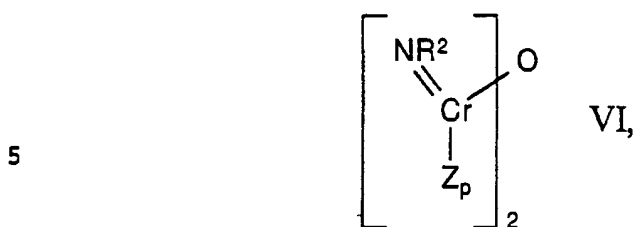
- R^2 $R^3\text{C}=\text{NR}^4$, $R^3\text{C}=\text{O}$, $R^3\text{C}=\text{O}(\text{OR}^4)$, $R^3\text{C}=\text{S}$, $(R^3)_2\text{P}=\text{O}$, $(\text{OR}^3)_2\text{P}=\text{O}$, SO_2R^3 , $R^3\text{R}^4\text{C}=\text{N}$, NR^3R^4 oder BR^3R^4 ,
- X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR^5R^6 , $\text{NP}(\text{R}^5)_3$, OR^5 , $\text{OSi}(\text{R}^5)_3$, SO_3R^5 , $\text{OC}(\text{O})\text{R}^5$, β -Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- 25 R^3 - R^6 unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 bis R^6 auch inerte Substituenten tragen können,
- 30 L neutraler Donor,
- n 0 bis 3,
- m 1 für dianionische X, 2 für monoanionische X,

- 35 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung $\text{R}^2\text{-N}=\text{S}=\text{O}$ in Gegenwart von Chlor oder Sulfurylchlorid umgesetzt.

- 40 Auch wurde ein Verfahren zur Herstellung einer Imidochromverbindung der allgemeinen Formel VI gefunden

45

7



worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 10
- R^2 $R^3C=NR^4$, $R^3C=O$, $R^3C=O(OR^4)$, $R^3C=S$, $(R^3)_2P=O$, $(OR^3)_2P=O$, SO_2R^3 , $R^3R^4C=N$, NR^3R^4 oder BR^3R^4 ,
- Z unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR^5R^6 , $NP(R^5)_3$, OR^5 , $OSi(R^5)_3$, SO_3R^5 , $OC(O)R^5$, β -Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- 15 R^3 - R^6 unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 bis R^6 auch inerte Substituenten tragen können,
- 20 p 1 für dianionische Z , 2 für monoanionische Z ,
- 25

dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung R^2 -NSO umsetzt.

- 30 Des weiteren wurde ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 300°C und bei Drücken von 1 bis 4000 bar gefunden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Anwesenheit eines erfindungsgemäßen Katalysatorsystems durchführt.

35

- Das Verfahren zur Herstellung der Chromkomplexe kann verschiedenste Dioxochromverbindungen als Ausgangsstoffe einsetzen. Wichtig ist das Vorhandensein der beiden Oxogruppen. Weitere Liganden in der Chromausgangsverbindung können unter anderem die für X und Z angeführten, mono- und dianionischen Liganden sein. Monoanionische Liganden sind z.B. Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor, Brom und Jod, Amide, z.B. Dimethylamid, Diethylamid und Pyrrolidin, Alkoholat, z.B. Methanolat, Ethanolat, Isopropanolat, Butanolat, Phenolat und Biphenolat, Carboxylat, z.B. Acetat und Trifluoracetat, β -Diketonat, z.B. Acetylacetonat, Dibenzoylmethanat, 1,1,1-Trifluoropentandionat und 1,1,1,5,5,5,-Hexafluoropentandionat, Sulfonat, z.B. Toluolsulfonat und Trifluormethansulfonat,
- 40
- 45

- C₁-C₂₀-Alkyl, insbesondere C₁-C₂₀-Alkylsilyle, wie z.B. Methylen-trimethylsilyl, Bistrimethylsilylmethyl, C₆-C₂₀-Aryl, wie z.B. Mesityl oder schwach, bzw. nicht koordinierende Anionen. Dianionische Liganden sind z.B. Sulfat und chelatisierende Dicarboxylate, wie z.B. Oxalat, Fumarat, Malonat oder Succinat und Dialkoholate wie z.B. Glykolat. Es können ein oder mehrere mono-, bzw. dianionische Liganden an die Dioxochromverbindung gebunden sein (siehe auch Compr. Coord. Chem. Vol. 3, G. Wilkinson, Pergamon Press 1987, First Edition, Kap. 35.6.1.3. S. 935 u. Kap. 35.7.1.-35.7.2. S. 938-941). Zusätzlich können an die Chrom-Edukte auch ein oder mehrere neutrale Donoren L koordiniert sein. Die Donormoleküle besitzen in der Regel ein Heteroatom der 15. oder 16. Gruppe des Periodensystems. Bevorzugt sind Amine, z.B. Trimethylamin, Dimethylamin, N,N-Dimethylanilin oder Pyridin, Ether, z.B. Tetrahydrofuran, Diethylether, Dibutylether, Dimethoxyethan oder Dimethyldiethylenglykol, Thioether, z.B. Dimethylsulfid, Ester, wie z.B. Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester oder Ameisensäureethylester, Ketone, z.B. Aceton, Benzophenon oder Acrolein, Schiffsche Basen, α -Diimine, Phosphine, wie z.B. Trimethylphosphin, Triethylphosphin oder Triphenylphosphin, Phosphite, wie z.B. Trimethylphosphit oder Triethylphosphit, Phosphinoxide, Phosphorsäureester oder -amide, wie z.B. Hexamethylphosphorsäuretriamid oder N-Oxide. Die eingesetzten Chromverbindungen können in den verschiedensten Oxidationsstufen vorliegen, bevorzugt von +4 bis +6 und ganz besonders bevorzugt in der Oxidationsstufe +6. Bevorzugte Dioxochromverbindungen sind Dioxochromdihalogenide und ganz besonders bevorzugt ist Dioxochromdichlorid.
- 30 Die eingesetzten N-Sulfinylverbindungen sind für R¹-N=S=O z.B. N-Sulfinylamine und für R²-N=S=O z.B. N-Sulfinylcarbamide, N-Sulfinylcarbamide, N-Sulfinylcarbamate, N-Sulfinylcarboxylamide, N-Sulfinylthiocarboxylamide, N-Sulfinylphosphonamide oder N-Sulfinylsulfonamide. Die N-Sulfinylverbindungen werden meist problemlos und in der Regel mit hoher Ausbeute aus NH₂-Gruppen enthaltenden Verbindungen und Sulfinylierungsmitteln wie Thionylchlorid, Schwefeldioxid oder mit Hilfe anderer N-Sulfinylverbindungen dargestellt (Z. Chem. 22, (1982), 237-245).
- 40 Die Reste R³ und R⁴ sind C₁-C₂₀-Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C₆-C₁₀-Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, C₂-C₂₀-Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch

- oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C₆-C₂₀-Aryl, wobei der Arylrest
- 5 durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1-
- 10 oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch zwei R³ bis R⁴ zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und/oder auch inerte Substituenten wie Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom tragen. Bevorzugt Reste R³ und R⁴ sind Wasserstoff
- 15 (falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist), Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl, Benzyl, Phenyl, orto oder para substituierte Alkyl oder Chloro, bzw. Bromosubstituierte Phenyle, ortho, ortho oder ortho, para Dialkyl- oder
- 20 Dichloro, bzw. Dibromosubstituierte Phenyle, Trialkyl- oder Trichlorosubstituierte Phenyle, Fluor substituierte Phenyle, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl. Besonders bevorzugte Reste R³ und R⁴ sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Allyl,
- 25 Benzyl, Phenyl, 2-Chlorphenyl, 2-Methylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2,6-Dibromophenyl, 2,4-Dibromophenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl und Pentafluorophenyl.
- 30
- Der Rest R¹ kann einerseits ein C-organischer Rest, wie oben für R³ und R⁴ beschrieben oder ein Si-organischer Rest sein. Bei den Si-organische Substituenten SiR³₃ können gegebenenfalls auch zwei R³ zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein und die drei
- 35 Reste R³ sind unabhängig voneinander auswählbar, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl. Als Si-organische Substituenten kommen besonders Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest in Betracht, insbesondere Tri-
- 40 methylsilyl-Gruppen. Bevorzugter Rest R¹ ist Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl, Benzyl, Phenyl, orto oder para substituierte Alkyl oder Chloro, bzw. Bromosubstituierte Phenyle, ortho, ortho oder ortho, para Dialkyl- oder Dichloro,
- 45 bzw. Dibromosubstituierte Phenyle, Trialkyl- oder Trichlorosubstituierte Phenyle, Fluor substituierte Phenyle, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl. Besonders bevorzugter Rest R¹ ist Benzyl,

10

Phenyl, 2-Chlorphenyl, 2-Methylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2,6-Dibromophenyl, 2,4-Dibromophenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, Pentafluorophenyl, 5 Naphthyl und Anthranyl.

R² kann eine Imino-, Isocyanid-, Formyl-, Oxo-, Thioxo, Alkoxy-carbonyl, Aryloxy-carbonyl, Carbamoyl-, Phosphinoyl-, Dialkoxy-, bzw. -aryloxyphosphoryl, Sulfonyl-, Dialkyl, bzw. -arylamino- 10 oder Dialkyl-, bzw. -arylboryl- Gruppe sein. Bevorzugte Gruppen sind Sulfonyl und Oxo, insbesondere Arylsulfonyle, wie z.B. Toluolsulfonyl, Benzolsulfonyl, p-Trifluormethylbenzolsulfonyl oder 2,6-Diisopropylbenzolsulfonyl und Aryloxo, wie z.B. Benzoyl, 2-Methylbenzoyl, 2,6-Dimethylbenzoyl, 2,6-Diisopropylbenzoyl und 15 2,4,6-Trimethylbenzoyl.

Imidochromverbindungen sind im folgenden sowohl Mono- als auch Bisimidochromverbindungen.

20 Die Reaktion zur Darstellung der Imidochromverbindung (A) wird in der Regel unter Inertgasatmosphäre, mit z.B. Stickstoff oder Argon als Inertgas durchgeführt. Reaktionsschritt a) kann bei Temperaturen zwischen 0 bis 150°C, bevorzugt zwischen 10 und 100°C durchgeführt werden. Als Lösungsmittel finden vor allem 25 aprotische Solventien Verwendung, wie Ether, z.B. Tetrahydrofuran, Diethylether, Dibutylether, 1,2-Dimethoxyethan oder Diethylenglykoldimethylether, Alkane, z.B. Pentan, n-Hexan, iso-Hexan, n-Heptan, n-Oktan, Cyclohexan oder Dekalin, Aromaten, z.B. Benzol, Toluol oder Xylol oder chlorierte Kohlenwasserstoffe wie 30 Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Dichlorethan. Auch Lösungsmittelgemische können verwendet werden. Bevorzugt werden Alkane und/oder chlorierte Kohlenwasserstoffe verwendet und ganz besonders bevorzugt n-Oktan und/oder Tetrachlorkohlenstoff.

35 Das Reaktionsprodukt aus Schritt a) kann dabei entweder mit oder ohne Zwischenreinigung oder Isolierung dem zweiten Reaktionsschritt unterworfen werden. Die beiden Reaktionsschritte können auch gleichzeitig in einer Stufe durchgeführt werden. Bevorzugt 40 wird der Imidochromkomplex mit R¹ aus Reaktionsschritt a) vor Schritt b) isoliert. Für Imidochromkomplexe mit R² ist Schritt b) optional. Der R²-Imidochromkomplex kann also auch direkt, ohne mit Chlor oder Sulfurylchlorid kontaktiert zu werden mit dem Aktivator vermischt und in der Polymerisation eingesetzt werden. 45 Die Reaktionsprodukte aus a) mit R² können aber auch mit Chlor oder Sulfurylchlorid kontaktiert werden und dann erst mit der Ak-

11

tivatorverbindung vermischt werden. Bevorzugt wird für R² Schritt a) und b) gleichzeitig, als Eintopf-Reaktion ausgeführt.

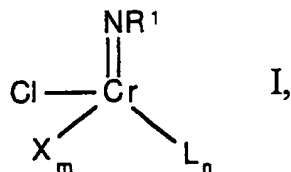
Das Verhältnis der Dioxochromverbindung zu N-Sulfinylverbindung 5 liegt zwischen 1:1 und 1:10, Bevorzugt zwischen 1:1 und 1:3 und besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 1:2.5.

Das Verhältnis der Dioxochromverbindung zu N-Sulfinylverbindung 10 liegt zwischen 1:1 und 1:10, Bevorzugt zwischen 1:1 und 1:3 und besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 1:2.5.

Reaktionsschritt b) kann in Analogie zu der Vorschrift von G. Wilkinson et al. J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 1991, 2051-2061 durchgeführt werden, unter Verwendung des Reaktionsproduktes nach 15 a) an Stelle von Bis(tert.butylimido)chromdichlorid. Für R² ist als Chlorübertragungsreagenz zusätzlich auch Sulfurylchlorid verwendbar. Das Sulfurylchlorid kann im Überschuß zur gebildeten Verbindung aus Schritt a) eingesetzt werden. Das Verhältnis Sulfurylchlorid zu eingesetzter Dioxochromverbindung kann zwischen 1:1 und 100:1 liegen, bevorzugt liegt es zwischen 1:1 und 10:1 und besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 3:1. Die Reaktion wird bevorzugt in Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt. Die Reaktionstemperatur kann dabei zwischen 0°C und 100°C betragen, bevorzugt liegt sie zwischen 10°C und 60°C und ganz besonders bevorzugt 25 zwischen 20°C und 60°C.

Besonders bevorzugt sind Katalysatorsysteme, in welchen Imidochromverbindungen der allgemeinen Formel I

30



35 verwendet werden, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR⁵R⁶, NP(R⁵)₃, OR⁵, OSi(R⁵)₃, SO₃R⁵, OC(O)R⁵, β-Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF₄⁻, PF₆⁻, oder 40 sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- R¹ C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, wobei der organische Rest R¹ auch inerte Substituenten tragen kann, SiR³₃,
- 45 R³, R⁵, R⁶ unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser

12

an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3, R^5 und R^6 auch inerte Substituenten tragen können,

- L neutraler Donor,
5 n 0 bis 3,
m 1 für dianionische X, 2 für monoanionische X.

R^1 und dessen bevorzugte Ausführungsformen wurden schon weiter oben beschrieben. Die Beschreibung der Reste R^3, R^5 und R^6 ist
10 gleich wie für R^3 und R^4 weiter oben näher ausgeführt.

Die Substituenten X ergeben sich durch die Auswahl der entsprechenden Chromausgangsverbindungen, die zur Synthese der Chromkomplexe verwendet werden. Als Substituenten X kommen insbesondere die Halogene wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod und darunter insbesondere Chlor in Betracht. Als weitere Liganden X sollen
15 nur exemplarisch und keineswegs abschließend Trifluoracetat, BF_4^- , PF_6^- sowie schwach bzw. nicht koordinierende Anionen (siehe z.B. S. Strauss in Chem. Rev. 1993, 93, 927-942) wie $B(C_6F_5)_4^-$ genannt
20 werden.

Auch Amide, Alkoholate, Sulfonate, Carboxylate und β -Diketonate sind besonders geeignet. Durch Variation der Reste R^5 und R^6 können z.B. physikalische Eigenschaften wie Löslichkeit fein eingestellt
25 werden. Bevorzugt werden C_1 - C_{10} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, sowie Vinyl, Allyl, Benzyl und Phenyl als Reste R^5 und R^6 verwendet. Manche dieser substituierten Liganden X werden ganz besonders bevorzugt verwendet, da sie aus billigen und einfach
30 zugänglichen Ausgangsstoffen erhältlich sind. So ist eine besonders bevorzugte Ausführungsform, wenn X für Dimethylamid, Methanolat, Ethanolat, Isopropanolat, Phenolat, Naphtholat, Triflat, p-Toluolsulfonat, Acetat oder Acetylacetonat steht. Auch die dianionischen Liganden, wie sie weiter oben näher beschrieben
35 sind, können eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt ist X Chlor und m gleich 2. Die Benennung der Liganden X als Anionen beinhaltet keine Festlegung welcher Art die Bindung zum Übergangsmetall M ist. Ist X z.B. ein nicht oder schwach koordinierendes Anion, so ist die Wechselwirkung zwischen dem Metall M und
40 dem Liganden X eher elektrostatischer Natur. Im Falle z.B. für X gleich Alkyl ist die Bindung dagegen kovalent. Die verschiedenen Arten von Bindungen sind dem Fachmann bekannt.

Auch der Donor L wurde weiter oben schon beschrieben, wobei n der
45 Anzahl an neutralen Donormolekülen entspricht.

Die Imidochromverbindung I kann monomer oder dimer, aber auch polymer sein. Ist sie dimer oder polymer, so können ein oder mehrere Liganden am Chrom - dies können X, L oder auch die Imido-Gruppe sein - zwei Chromzentren verbrücken.

5

Bevorzugte Imidochromkomplexe der Formel I bzw. III sind:

Methylimidochromtrichlorid, Ethylimidochromtrichlorid, n-Propylimidochromtrichlorid, iso-Propylimidochromtrichlorid, n-Butylimidochromtrichlorid, iso-Butylimidochromtrichlorid, tert.-Butylimidochromtrichlorid, n-Pentylimidochromtrichlorid, n-Hexylimidochromtrichlorid, n-Heptylimidochromtrichlorid, n-Octylimidochromtrichlorid, Allylimidochromtrichlorid, Benzylimidochromtrichlorid, Phenylimidochromtrichlorid, Naphthylimidochromtrichlorid, Biphenylimidochromtrichlorid, Anthranylimidochromtrichlorid, 2-Chlorphenylimidochromtrichlorid, 2-Methylphenylimidochromtrichlorid, 2,6-Dimethylphenylimidochromtrichlorid, 2,4-Dimethylphenylimidochromtrichlorid, 2,6-Diisopropylphenylimidochromtrichlorid, 2,6-Dichlorphenylimidochromtrichlorid, 2,4-Dichlorphenylimidochromtrichlorid, 2,6-Dibromophenylimidochromtrichlorid, 2,4-Dibromophenylimidochromtrichlorid, 2,4,6-Trimethylphenylimidochromtrichlorid, 2,4,6-Trichlorphenylimidochromtrichlorid, Pentafluorophenylimidochromtrichlorid, Trifluormethylsulfonylimidochromtrichlorid, Toluolsulfonylimidochromtrichlorid, Phenylsulfonylimidochromtrichlorid, p-Trifluormethylphenylsulfonylimidochromtrichlorid oder 2,6-Diisopropylphenylsulfonylimidochromtrichlorid. Formylimidochromtrichlorid, Acylimidochromtrichlorid, Benzoylimidochromtrichlorid, Naphthoylimidochromtrichlorid, Anthra-noylimidochromtrichlorid, 2-Chlorbenzoylimidochromtrichlorid, 2-Methylbenzoylimidochromtrichlorid, 2,6-Dimethylbenzoylimidochromtrichlorid, 2,4-Dimethylbenzoylimidochromtrichlorid, 2,6-Diisopropylbenzoylimidochromtrichlorid, 2,6-Dichlorbenzoylimidochromtrichlorid, 2,4-Dichlorbenzoylimidochromtrichlorid, 2,6-Dibromobenzoylimidochromtrichlorid, 2,4-Dibromobenzoylimidochromtrichlorid, 2,4,6-Trimethylbenzoylimidochromtrichlorid, 2,4,6-Trichlorbenzoylimidochromtrichlorid oder Pentafluorobenzoylimidochromtrichlorid.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme enthalten des weiteren einen Aktivator, die Komponente (B), die mit dem Chromkomplex in Kontakt gebracht wird. Als Aktivatorverbindungen kommen beispielsweise solche vom Alumoxantyp (oder Aluminoxan) in Betracht, insbesondere Methylalumoxan MAO. Alumoxane werden z.B. durch kontrollierte Addition von Wasser oder wasserhaltigen Substanzen zu Alkylaluminiumverbindungen, insbesondere Trimethylaluminium, hergestellt (z.B. US 4,404,344) Als Co-Katalysator geeignete Alumoxan-Zubereitungen sind kommerziell erhältlich. Es

wird angenommen, daß es sich hierbei um eine Mischung von cyclischen und linearen Verbindungen handelt. Die cyclischen Alumoxane können durch die Formel $(R^7AlO)_s$ und die linearen Aluminoxane durch die Formel $R^7(R^7AlO)_sAlR^7_2$ zusammengefaßt werden, wobei s den Oligomerisationsgrad angibt und eine Zahl von ungefähr 1 bis 50 ist. Vorteilhafte Alumoxane enthalten im wesentlichen Alumoxan-Oligomere mit einem Oligomerisationsgrad von etwa 2 bis 30 und R^7 ist bevorzugt ein C_1 - C_6 -Alkyl und besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, Butyl oder Isobutyl.

10

Neben den Alumoxanen können als Aktivatorkomponenten auch solche eingesetzt werden, wie sie in der sogenannten kationischen Aktivierung der Metallocen-Komplexe Verwendung finden. Derartige Aktivatorkomponenten sind z.B. aus EP-B-0468537 und aus EP-B-0427697 bekannt. Insbesondere können als solche Aktivatorverbindungen (B) Borane, Boroxine oder Borate, wie z. B. Trialkylboran, Triarylboran, Trimethylboroxin, Dimethylaniliniumtetraarylborat, Trityltetraarylborat, Dimethylaniliniumboratabenzole oder Tritylboratabenzole (siehe WO-A-97/36937) eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Borane oder Borate eingesetzt, welche mindestens zwei perfluorierte Arylreste tragen.

Auch Aktivatorverbindungen mit stärker oxidierenden Eigenschaften sind einsetzbar, wie z.B. Silberborate, insbesondere Silbertetra- kispentafluorophenylborat oder Ferroceniumborate, insbesondere Ferroceniumtetrakis-pentafluorophenylborat oder Ferroceniumtetra- phenylborat.

Weiterhin können als Aktivatorkomponente Verbindungen wie Aluminiumalkyle, insbesondere Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tributylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid, Dimethylaluminiumfluorid, Methylaluminiumdichlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Diethylaluminiumchlorid oder Aluminiumtrifluorid eingesetzt werden. Auch die Hydrolyseprodukte von Aluminiumalkylen mit Alkoholen können eingesetzt werden (siehe z.B. WO-A-95/10546).

Als Aktivatorverbindungen können des weiteren auch Alkylverbindungen von Lithium, Magnesium oder Zink verwendet werden wie z.B. Methylmagnesiumchlorid, Methylmagnesiumbromid, Ethylmagnesiumchlorid, Ethylmagnesiumbromid, Butylmagnesiumchlorid, Phenylmagnesiumchlorid, Dimethylmagnesium, Diethylmagnesium, Dibutylmagnesium, Methyl-Lithium, Ethyl-Lithium, Methylzinkchlorid, Dimethylzink oder Diethylzink.

45

Besonders bevorzugt sind Katalysatorsysteme in denen die Aktivatorverbindung (B) aus der folgenden Gruppe ausgewählt ist: Aluminoxan, Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Methylaluminiumdichlorid, Ethylaluminiumchlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Tris(pentafluorophenyl)boran.

- 10 Manchmal ist es wünschenswert, eine Kombination von verschiedenen Aktivatoren zu verwenden. Dies ist z.B. bei den Metallocenen bekannt, bei denen Borane, Boroxine (WO-A-93/16116) und Borate oft in Kombination mit einem Aluminiumalkyl eingesetzt werden. Generell ist auch eine Kombination von verschiedenen Aktivatorkomponenten mit den erfindungsgemäßen Chromkomplexen möglich.

- Die Menge der zu verwendenden Aktivatorverbindungen hängt von der Art des Aktivators ab. Generell kann das Molverhältnis Chromkomplex (A) zu Aktivatorverbindung (B) von 1:0.1 bis 1:10000 betragen, bevorzugt werden 1:1 bis 1:2000. Das Molverhältnis von Chromkomplex (A) zu Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Tris(pentafluorophenyl)boran liegt bevorzugt zwischen 1:1 und 1:20, und besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 1:10, zu Methylaluminoxan bevorzugt zwischen 1:1 und 1:2000 und besonders bevorzugt zwischen 1:10 und 1:1000. Da viele der Aktivatoren, wie z.B. Aluminiumalkyle gleichzeitig zur Entfernung von Katalysatorgiften verwendet werden (sogenannte scavenger), ist die eingesetzte Menge auch von der Reinheit der übrigen Einsatzstoffe abhängig. Der Fachmann kann jedoch durch einfaches Probieren die optimale Menge bestimmen.

- Die Mischung mit der Aktivatorverbindung kann in den verschiedensten aprotischen Lösungsmitteln erfolgen, bevorzugt werden Alkane wie Pentan, Hexan, Heptan oder Octan oder Aromaten wie Benzol, Toluol und Xylol, besonders bevorzugt sind Pentan, Hexan, Heptan und Toluol. Auch Lösungsmittelgemische insbesondere von Alkanen mit Aromaten sind günstig, um sich den Löslichkeiten des Katalysatorsystems anpassen zu können.

40

Die Mischung mit der Aktivatorverbindung erfolgt bei Temperaturen zwischen -50°C und 150°C, bevorzugt zwischen 10°C und 50°C und ganz besonders bevorzugt zwischen 15°C und 30°C.

- 45 Zur Polymerisation können einer oder mehrere der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme gleichzeitig verwendet werden. Dadurch können z.B. bimodale Produkte erhalten werden. Ein breiteres Pro-

duktspektrum kann auch durch Verwendung der erfindungsgemäßen Imidochromverbindungen in Kombination mit einem anderen polymerisationsaktiven Katalysator (C) erreicht werden. Dabei wird mindestens eines der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme in Gegenwart von mindestens einem für die Polymerisation von Olefinen üblichen Katalysator (C) verwendet. Als Katalysatoren (C) werden hierbei bevorzugt klassische Ziegler Natta Katalysatoren auf der Basis von Titan, klassische Phillips Katalysatoren auf der Basis von Chromoxiden, Metallocene, die sogenannten constrained geometry Komplexe (siehe z.B. EP-A-416815 oder EP-A-420436), Nickel und Palladium Bisimin-Systeme (zu deren Darstellung siehe WO-A-98/03559), Eisen und Cobalt Pyridinbisimin-Verbindungen (zu deren Darstellung siehe WO-A-98/27124) oder Chrompyrrol-Verbindungen (siehe z.B. EP-A-608447) verwendet. So können durch derartige Kombinationen z.B. bimodale Produkte hergestellt oder in situ Comonomer erzeugt werden. Hierbei sind je nach Katalysatorenauswahl ein oder mehrere Aktivatoren vorteilhaft. Die Polymerisationskatalysatoren (C) können ebenfalls geträgert sein und gleichzeitig oder in einer beliebigen Reihenfolge mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem oder seinen Komponenten kontaktiert werden. Auch eine Voraktivierung des Katalysators (C) mit einer Aktivatorverbindung (B) ist möglich.

Die Beschreibung und die bevorzugten Ausführungsformen von R¹ bis R⁶, als auch für X in den Imidochromverbindungen II und III, als auch in den Verfahren zur Herstellung der Chromkomplexe I, III, IV und VI, ersteres unter Verwendung der Imidochromverbindung V, sind gleich wie weiter oben ausgeführt. Auch die Reaktionsbedingungen sind größtenteils schon weiter oben beschrieben.

Z und dessen bevorzugte Ausführungsformen sind gleich wie für X weiter oben beschrieben und zusätzlich auch Alkyle oder Aryle, besonders bevorzugt Methyltrimethylsilyl, Benzyl oder Mesityl.

Die Verfahren zur Herstellung der Chromkomplexe III und V werden prinzipiell unter den gleichen Bedingungen durchgeführt und die Reaktionsparameter deswegen im folgenden gemeinsam beschrieben.

Essentieller Reaktionsschritt ist das Kontaktieren der N-Sulfinylverbindung mit der entsprechenden Dioxochromverbindung. Die Dioxochromverbindungen wurden ebenfalls schon weiter oben beschrieben. Bevorzugte Dioxochromverbindung ist hier auch Dioxochromdichlorid. Auch die N-Sulfinylverbindungen sind schon weiter oben beschrieben. Die bevorzugten Ausführungsformen ergeben sich aus den bevorzugten Ausführungsformen der Reste R¹, bzw. R² der Imido-Gruppe des entstehenden Chromkomplexes (siehe oben). Der Reaktionsschritt ist bereits für den Reaktionsschritt a) näher

beschrieben. Danach kann ein üblicher Reinigungsschritt z.B. durch Umkristallisation oder Filtration erfolgen.

- Das erfindungsgemäße Verfahren zur Polymerisation von Olefinen
- 5 läßt sich mit allen technisch bekannten Polymerisationsverfahren bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 300°C und unter Drücken von 1 bis 4000 bar kombinieren. Die vorteilhaften Druck- und Temperaturbereiche zur Durchführung des Verfahrens hängen demgemäß stark von der Polymerisationsmethode ab. So lassen sich die
- 10 erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsysteme in allen bekannten Polymerisationsverfahren, also beispielsweise in Hochdruck-Polymerisationsverfahren in Rohrreaktoren oder Autoklaven, in Suspensions-Polymerisationsverfahren, in Lösungs-Polymerisationsverfahren oder bei der Gasphasenpolymerisation einsetzen. Bei den
- 15 Hochdruck-Polymerisationsverfahren, die üblicherweise bei Drücken zwischen 1000 und 4000 bar, insbesondere zwischen 2000 und 3500 bar, durchgeführt werden, werden in der Regel auch hohe Polymerisationstemperaturen eingestellt. Vorteilhafte Temperaturbereiche für diese Hochdruck-Polymerisationsverfahren liegen zwischen 200 und 300°C, insbesondere zwischen 220 und 270°C. Bei Niederdruck-Polymerisationsverfahren wird in der Regel eine
- 20 Temperatur eingestellt, die mindestens einige Grad unter der Erweichungstemperatur des Polymerisates liegt. Die Polymerisationstemperatur kann zwischen 0°C und 180°C liegen. Insbesondere werden
- 25 in diesen Polymerisationsverfahren Temperaturen zwischen 50 und 180°C, vorzugsweise zwischen 70 und 120°C, eingestellt. Von den genannten Polymerisationsverfahren ist erfindungsgemäß die Gasphasenpolymerisation, insbesondere in Gasphasenwirbelschicht-Reaktoren, sowie die Suspensionspolymerisation, insbesondere in
- 30 Schleifen- und Rührkesselreaktoren, als auch die Lösungspolymerisation besonders bevorzugt. Die Gasphasenpolymerisation kann auch in der sogenannten condensed, supercondensed oder superkritischen Fahrweise durchgeführt werden. Die verschiedenen oder auch gleichen Polymerisationsverfahren können auch wahlweise miteinander in Serie geschaltet sein und so eine Polymerisationskaskade bilden. Weiterhin kann zur Regelung der Polymereigenschaften auch ein Zusatz, wie z.B. Wasserstoff in den Polymerisationsverfahren verwendet werden.
- 40 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich verschiedene olefinisch ungesättigte Verbindungen polymerisieren, wobei dies auch die Copolymerisation umfaßt. Im Gegensatz zu einigen bekannten Eisen- und Cobaltkomplexen zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Übergangsmetallkomplexe eine gute Polymerisationsaktivität auch mit höheren α -Olefinen, so daß ihre Eignung zur Copolymerisation besonders hervorzuheben ist. Als Olefine kommen dabei
- 45 neben Ethylen und α -Olefinen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen auch

interne Olefine und nichtkonjugierte und konjugierte Diene wie Butadien, 1,5-Hexadien oder 1,6-Heptadien, cyclische Olefine wie Cyclobuten, Cyclopenten oder Norbornen und polare Monomere wie Acrylsäureester, Acrolein, Acrylnitril, Vinylether, Allylether und Vinylacetat in Betracht. Auch vinylaromatische Verbindungen wie Styrol lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren polymerisieren. Bevorzugt wird mindestens ein Olefin ausgewählt aus der Gruppe Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, Cyclopenten und Norbornen polymerisiert. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere Gemische von Ethylen mit C₃-bis C₈- α -Olefinen einsetzt.

Der Chromkomplex kann dabei entweder vor oder nach Kontaktierung mit den zu polymerisierenden Olefinen mit der oder den Aktivatorverbindungen in Kontakt gebracht werden. Auch eine Voraktivierung mit ein oder mehreren Aktivatorverbindungen vor der Durchmischung mit dem Olefin und weitere Zugabe der gleichen oder anderer Aktivatorverbindungen nach Kontaktierung dieses Gemisches mit dem Olefin ist möglich. Eine Voraktivierung erfolgt in der Regel bei Temperaturen zwischen 10-100°C, bevorzugt zwischen 20-80°C.

Auch kann mehr als eines der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme gleichzeitig mit dem zu polymerisierenden Olefin in Kontakt gebracht werden. Dies hat den Vorteil, daß so ein weiterer Bereich an Polymeren erzeugt werden kann. Auf diese Weise können z.B. bimodale Produkte hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können optional auch auf einem organischen oder anorganischen Träger immobilisiert und in geträgerter Form in der Polymerisation verwendet werden. Dies ist eine gängige Methode, um Reaktorablagerungen zu vermeiden und die Polymorphologie zu steuern. Als Trägermaterialien werden bevorzugt Kieselgel, Magnesiumchlorid, Aluminiumoxid, mesoporöse Materialien, Alumosilikate und organische Polymere wie Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol und insbesondere Kieselgel oder Magnesiumchlorid verwendet.

Eines oder mehrere der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können auf einem Träger immobilisiert sein. Die Komponenten des Katalysatorsystems können mit dem Träger in verschiedenen Reihenfolgen oder gleichzeitig in Kontakt gebracht werden. Dies wird in der Regel in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt, das nach der Immobilisierung abfiltriert oder verdampft werden kann. Auch die Verwendung des noch feuchten, geträgerten Katalysators ist möglich. So kann zuerst die Mischung des Trägers mit dem oder den Aktivatorverbindungen oder auch zuerst das Kontaktieren des Trä-

gers mit dem Polymerisationskatalysator erfolgen. Auch eine Voraktivierung des Katalysators mit einer oder mehreren Aktivatorverbindungen vor der Durchmischung mit dem Träger ist möglich. Die Menge an Chromkomplex (A) in mmol pro Gramm Trägermaterial kann stark variieren z.B. zwischen 0.001 bis 1 mmol/g. Die bevorzugte Menge an Chromkomplex (A) pro Gramm Trägermaterial liegt zwischen 0.001 und 0.5 mmol/g, und besonders bevorzugt zwischen 0.005 und 0.1 mmol/g. In einer möglichen Ausführungsform kann der Chromkomplex (A) auch in Anwesenheit des Trägermaterials hergestellt werden. Eine weitere Art der Immobilisierung ist auch die Vorpolymerisation des Katalysatorsystems mit oder ohne vorherige Trägerung.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich Polymerisate von Olefinen darstellen. Der Begriff Polymerisation, wie er zur Beschreibung der Erfindung hier verwendet wird, umfaßt sowohl Polymerisation als auch Oligomerisation, d.h. Oligomere und Polymere mit Molekulargewichten im Bereich von etwa 56 bis 4000000 können durch diese Verfahren erzeugt werden.

Auf Grund ihrer guten mechanischen Eigenschaften eignen sich die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Polymerisate vor allem für die Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeigen moderate Produktivitäten.

Die Vergleichsbeispiele zu den in EP-A-641 804 beschriebenen Bisimidochromverbindungen zeigen, daß die erfindungsgemäße Monoimido-
verbindung (C_6F_5N)CrCl₃ höhere Aktivitäten ergab. Bei der Norbornenpolymerisation ergaben die Monoimidoverbindungen im Vergleich zu den Bisimidoverbindungen keine Metatheseprodukte.

Das neue Verfahren zur Darstellung von Bisimidochromverbindungen ist eine Ein-Topf-Synthese. Damit können bis zu zwei Synthesestufen bei der Darstellung von Bis(arylimido)chromkomplexen eingespart werden.

N-Sulfinylamine wurden von S. Chenini und M. Pizzotti (Inorg. Chim. Acta 42, (1980), 65) zur Synthese von Molybdänimido-
verbindungen verwendet. Es wurde vermutet, daß das freiwerdende SO₂ bei Verwendung der reduktionslabilen Chrom(VI)dioxoverbindungen die Chromspezies reduzieren würde. Überraschenderweise wird dies jedoch nicht beobachtet.

20

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

Alle Arbeiten wurden, falls nicht anders vermerkt, unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß durchgeführt. Toluol wurde über eine Molekularsiebsäule oder Kalium/Benzophenon getrocknet und abdestilliert. Triethylaluminium (2 M in Heptan) und MAO (Methylaluminoxan 30% in Toluol) wurden von den Firmen Witco GmbH und Albemarle bezogen.

10 Analytik

Elementaranalysen wurden an einem Heraeus CHN-Rapid bestimmt.

IR-Spektren wurden mit einem Nicolet 510M als Nujolverreibung zwischen KBr-Platten aufgenommen.

Der η Wert wurde mit einem automatischen Ubbelohde Viskometer (Lauda PVS 1) mit Dekalin als Lösungsmittel bei 130°C bestimmt (ISO1628 bei 130°C, 0,001 g/ml Decalin).

20

EI-Massenspektren wurden mit einem Varian MAT CH7 aufgenommen.

Schmelzpunkte wurden an einem Schmelzpunktsbestimmungsgerät b-540 der Firma Buechi bestimmt.

25

NMR-Spektren wurden mit einem Bruker ARX 200, bzw. Bruker AMX 300 aufgenommen.

Abkürzungen in den folgenden Tabellen:

30

| | |
|----------|-----------------------------------|
| Kat.Bsp. | Katalysator entsprechend Beispiel |
| Ausbeute | Ausbeute Polymer |
| gP | Gramm Polymer |
| Tg | Glastemperatur |
| 35 Tm | Schmelztemperatur |
| h | Staudingerindex (Viskosität) |
| tBu | tert. Butyl |
| Ts | para-Toluolsulfon |
| Bz | Benzoyl |
| 40 Tf | Trifluoromethansulfon |

Beispiel 1

Darstellung von Bis((2,6-diisopropylphenyl)imido)chromdichlorid

45 Eine 0.84 molare Lösung von Chromylchlorid in CCl_4 (455 mg, 2.94 mmol CrO_2Cl_2) wurde mit 30 ml Octan verdünnt und langsam mit 45 g (6.47 mmol) (2,6-Diisopropylphenyl)sulfinylamin versetzt.

21

Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 12 Stunden am Rückfluß erhitzt, wobei zeitweise ein Inertgasstrom durch die Reaktionslösung geleitet wurde, um das entstehende SO₂ zu vertreiben. Der ausgefallene braunvioletter Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.22 g (88 %) Bis(diisopropylphenylimido)chromdichlorid.

- 1H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 1.08 (d, 24H, 3J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.86 (sept, 4H, 3J_{HH} = 6.7 Hz, CH(CH₃)₂), 6.72 (s, 6H, Ph-H) ppm.
- 10 13C-NMR (C₆D₆, 50 MHz): δ = 23.5 (CH(CH₃)₂), 30.0 (CH(CH₃)₂), 123.7 (Ph-C_(meta)), 132.3 (Ph-C_(para)), 148.9 (Ph-C_(ortho)) ppm.
- IR (Nujol): \sim = 2855 s, 1642 w, 1582 m, 1296 m, 1262 m, 1221 w, 1142 w, 1080 m(br), 1022 m(br), 912 w, 799 m, 754 w, 721 w, 563 m cm⁻¹.
- 15 EI-MS: m/z = 175 (DipN⁺, 57 %), 160 (Dip-H, 71 %), 119 (C₉H₁₂⁺, 25 %), 36 (Cl, 100 %).
- Dip = 2,6-Diisopropylphenyl
Ph = Phenyl

20 Beispiel 2

Darstellung von Bis(tert.butylimido)chromdichlorid
Eine 0.84 molare Lösung von Chromylchlorid in CCl₄ (566 mg, 3.67 mmol CrO₂Cl₂) wurde mit 20 ml Octan verdünnt und mit 963 mg
25 (8.08 mmol) Tert.butylsulfinylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 12 Stunden am Rückfluß erhitzt, wobei zeitweise ein Inertgasstrom durch die Reaktionslösung geleitet wurde um das entstehende SO₂ zu vertreiben. Der ausgefallene violette Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und im
30 Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 770 mg (79 %) Bis(ter.butylimido)chromdichlorid.

1H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.60 (s, 18H, C(CH₃)₃) ppm.
13C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 30.2 (C(CH₃)₃) ppm.

35

Beispiel 3

Darstellung von Bis((2,4,6-trimethylphenyl)imido)chromdichlorid
Eine 0.84 molare Lösung von Chromylchlorid in CCl₄ (605 mg,
40 3.92 mmol CrO₂Cl₂) wurde mit 20 ml Octan verdünnt und langsam mit 1.66 g (8,63 mmol) Mesitylsulfinylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 12 Stunden am Rückfluß erhitzt, wobei zeitweise ein Inertgasstrom durch die Reaktionslösung geleitet wurde, um das entstehende SO₂ zu vertreiben. Der ausgefallene rot-
45 braune Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen

22

und im Hochvakuum getrocknet. Bis((2,4,6-trimethylphenyl)imido)chromdichlorid wurde in 91% Ausbeute isoliert.

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 1.84 (s, 6H, Mes-CH₃(para)), 2.25 (s, 5 12H, Mes-CH₃(ortho)), 6.23 (s, 4H, Mes-H(meta)) ppm.

Beispiel 4

Darstellung von Bis(pentafluorophenylimido)chromdichlorid

- 10 Eine 0.84 molare Lösung von Chromylchlorid in CCl₄ (3.30 g; 21.4 mmol CrO₂Cl₂) wurde mit 80 ml Tetrachlormethan verdünnt und bei Raumtemperatur mit 10.79 g (47.08 mmol) Pentafluorphenylsulfinylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 4 Stunden gerührt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war.
- 15 Beim Abkühlen wurde ein leichter Inertgasstrom durch die Reaktionslösung geleitet, um das bei der Reaktion entstandene SO₂ zu vertreiben. Der ausgefallene dunkelrote Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 95% Bis(pentafluorophenylimido)chromdichlorid.
- 20 ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 188 MHz): δ = -144.2 (d, 4F, 3J_{FF} = 15.3 Hz, Arf-F(ortho)), -148.3 (t, 2F, 3J_{FF} = 20,4 Hz, Arf-F(para)), -155.9 (t, 4F, 3J_{FF} = 20.3 Hz, Arf-F(meta)) ppm.
- IR (Nujol): \sim = 1632 s, 1507 s, 1263 m, 1150 m, 1121 m, 1063 s, 25 997 s, 864 w, 802 w, 721 w, 642 m, 561 m, 440 w cm⁻¹.
- Arf = Pentafluorphenyl

Beispiel 5

- 30 Umsetzung von Dioxochromdichlorid mit N-(Toluolsulfonyl)sulfinylamid
- Eine 0.84 molare Lösung von Chromylchlorid in CCl₄ wurde bei Raumtemperatur mit 2.2 Äquivalenten des Sulfinylamids in Tetrachlormethan gelöst, versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch
- 35 so lange am Rückfluß erhitzt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Der entstandene braune Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 90 %.

Für die Verbindung wurde im EPR-Spektrum nur ein scharfes Signal

40 beobachtet.

Mittelwerte für die Elementaranalyse:

C - 25.31 H - 2.37 N - 3.28 Cl - 22.89 S - 12.15 Cr - 13.16

Beispiel 6

Umsetzung von Dioxochromdichlorid mit N-(Toluolsulfonyl)sulfinylamid in Gegenwart von Chlor

- 5 Eine 0.84 molare Lösung von Chromylchlorid in CCl_4 wurde bei Raumtemperatur mit 2.2 Äquivalenten N-(Toluolsulfonyl)sulfinylamid in Tetrachlormethan gelöst, versetzt. Durch die Reaktionslösung wurde 10 Minuten ein Chlorgasstrom geleitet. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch so lange am Rückfluß erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden konnte. Auch während der Reaktion wurde ein schwacher Chlorgasstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Der entstandene gelbbraune Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug ca. 90%.
- 15 Alternativ kann auch in die obige Lösung anstatt Chlorgas 5ml Sulfurylchlorid zugegeben werden. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde analog aufgearbeitet.
- 20 Im ^1H -NMR-Spektrum sind sehr breite, schwache Signale zu erkennen, die auf eine paramagnetische Verbindung hinweisen.

Beispiele 7 bis 9

- 25 Umsetzung der Bis(imido)chromdichloride mit Chlor (analog zu G. Wilkinson et al., J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1991, 2051-2061) Diese Versuche wurden für Komplexe mit folgenden Resten am Imidoliganden durchgeführt: tert. Butyl (7), 2,6-Diisopropylphenyl (8) und Pentafluorophenyl (9)
- 30 5 g der Bis(imido)chromdichloride wurden in 50 ml Methylenchlorid gelöst. Bei Raumtemperatur wurde für 10 Minuten ein Chlorgasstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Anschließend wurde eine Stunde bei Raumtemperatur, danach wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt.
- 35 Diese Reaktionen verliefen nahezu quantitativ.
Elementaranalysen:
- (8) ber.: C 43.20, H 5.14, N 4.20
40 gef.: C 41.60, H 5.24, N 5.46
- (9) ber.: C 21.23, N 4.13
gef.: C 21.27, N 4.25

Beispiel 10

Ethenpolymerisation

- Es wurden 0.20 mmol der Chromverbindung aus Beispiel 5 in 61 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde in einen 250 ml Glasautoklaven überführt, dort zunächst auf 0°C temperiert und anschließend 30 min mit 3 bar Ethen gesättigt. Dann wurde die Reaktion durch Zugabe von 670 mg MAO (Cr:Al=1:50), gelöst in 40 ml Toluol, gestartet. Dabei fielen schon nach wenigen Minuten erste Polymerpartikel aus der Reaktionslösung aus. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden wurde die Reaktion durch Eintropfen der Polymerisationssmischung in ein Methanol/Salzsäure-Gemisch abgebrochen. Der dabei erhaltene Polymerniederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet. 2.3 g Polyethylen mit einem Schmelzpunkt von 136°C und $\eta = 19$ wurden erhalten.

Beispiel 11

20 Norbornen Ethen Copolymerisation

- Zunächst wurden 0.200 mmol der Chromverbindung aus Beispiel 5 in 50 ml Toluol suspendiert. Diese Lösung wurde in einen 250 ml Glasautoklaven überführt. Zu dieser Lösung wurden nun 40 ml einer Norbornen-Toluol-Lösung (318.60 mmol Norbornen) gegeben. Die dabei erhaltene Reaktionsmischung wurde zunächst auf 0°C temperiert und anschließend 30 Minuten mit 3 bar Ethen gesättigt. Dann wurde die Reaktion durch Zugabe von 1.34 g MAO (Cr:Al=1:50), gelöst in 20 ml Toluol, gestartet. Nach einer Reaktionszeit von 1.5 Stunden wurde die Reaktion durch Eintropfen der Polymerisationsmischung in ein Methanol/Salzsäure-Gemisch abgebrochen. Der dabei erhaltene Polymerniederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 70°C im Vakuum getrocknet. Es konnten 28g Polymer mit T_g 128°C erhalten werden.

35 Beispiel 12

Hexenpolymerisation

- Zunächst wurden 0.106 mmol der Chromverbindung aus Beispiel 5 in 10 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wurden nun 2.64 ml 1-Hexen (21.24 mmol) gegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde auf 25°C temperiert und die Polymerisation durch Zugabe von 300 mg MAO (Cr:Al=1:50), gelöst in 3 ml Toluol, gestartet. Nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen wurde die Polymerisation durch Eintropfen der Polymerisationsmischung in ein Methanol/Salzsäure-Gemisch abgebrochen. Dabei ergab sich ein ölig, klebriger Niederschlag, der nicht filtriert werden konnte. Daher wurde das Methanol wieder abdestilliert und der erhaltene Rückstand in 50 ml Cyclohexan

25

aufgenommen. Diese Lösung wurde nun mit 10 ml Wasser unterschichtet, um das erhaltene Polymer chromfrei zu waschen. Anschließend wurde die wäßrige Phase abgetrennt. Von der organischen Phase wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der erhaltene
5 Polymerrückstand wurde im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 3% Polyhexen.

Beispiele 13 bis 16

10 Norbornenpolymerisation

A) Aktivierung des Katalysators mit einer kommerziellen MAO-Toluol-Lösung:

Zunächst wurden 0.106 mmol der Chromverbindung aus Beispiel 5
15 mit 2 g Norbornen in 10 ml Toluol vermischt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde auf 25°C temperiert und die Reaktion durch Zugabe von 3 ml 1.53 M Methylaluminoxanlösung (in Toluol) gestartet. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurde die Reaktion durch Eintropfen der Polymerisationsmi-
20 schung in ein Methanol/Salzsäure-Gemisch abgebrochen. Der dabei erhaltene Polymerniederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

B) Aktivierung des Katalysators mit festem MAO, das wieder in
25 Toluol aufgenommen wurde.

Zunächst wurden 0.106 mmol der Chromverbindung aus Beispiel 5 mit 2 g Norbornen, gelöst in 10 ml Toluol vermischt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde nun auf 25°C temperiert und
30 die Reaktion durch Zugabe von 300 mg MAO, gelöst in 3 ml Toluol, gestartet. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurde die Reaktion durch Eintropfen der Reaktionsmischung in ein Methanol/Salzsäure-Gemisch abgebrochen. Der dabei erhaltene Polymerniederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol
35 gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Ergebnisse der Polymerisationen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Vergleichsbeispiele 17 und 18

40

Norbornenpolymerisation

Die Versuche wurden wie zuvor für die Norbornenpolymerisation B) beschrieben durchgeführt. In Beispiel 17 wurde die Chromver-
45 bindung aus Beispiel 4, in Beispiel 18 die Chromverbindung aus Beispiel 2 verwendet.

Die Ergebnisse der Polymerisationen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1 : Ergebnisse der Norbornenpolymerisation

| Bsp. | Metathese ^{a)} | Ausbeute |
|-----------|-------------------------|----------|
| 5 13 (A) | nein | 82 % |
| 14 (B) | nein | 95 % |
| 15 (A) | nein | 5 % |
| 16 (B) | nein | 53 % |
| 17 (B) | ja | 89 % |
| 10 18 (B) | ja | 5 % |

a) Metathese, bezieht sich auf Produkt erhalten durch Ring öffnende Metathese Polymerisation (ROMP) (ermittelt durch NMR-Messungen und Tg-Werte).

15

Beispiele 19 bis 24

Ethenpolymerisation

Es wurden 0.05 mmol der in Tabelle 2 angegebenen Chromverbindung in 20 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde in einen 250 ml Glasautoklaven überführt, dort zunächst auf 60°C temperiert und anschließend 30 min mit 3 bar Ethen gesättigt. Dann wurde die Reaktion durch Zugabe von 12.5 mmol MAO (Cr:Al=1:250), gelöst in 20 ml Toluol, gestartet. Dabei fielen schon nach wenigen Minuten erste Polymerpartikel aus der Reaktionslösung aus. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten bei 60°C unter konstantem Ethylen-
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51
 52
 53
 54
 55
 56
 57
 58
 59
 60
 61
 62
 63
 64
 65
 66
 67
 68
 69
 70
 71
 72
 73
 74
 75
 76
 77
 78
 79
 80
 81
 82
 83
 84
 85
 86
 87
 88
 89
 90
 91
 92
 93
 94
 95
 96
 97
 98
 99
 100
 101
 102
 103
 104
 105
 106
 107
 108
 109
 110
 111
 112
 113
 114
 115
 116
 117
 118
 119
 120
 121
 122
 123
 124
 125
 126
 127
 128
 129
 130
 131
 132
 133
 134
 135
 136
 137
 138
 139
 140
 141
 142
 143
 144
 145
 146
 147
 148
 149
 150
 151
 152
 153
 154
 155
 156
 157
 158
 159
 160
 161
 162
 163
 164
 165
 166
 167
 168
 169
 170
 171
 172
 173
 174
 175
 176
 177
 178
 179
 180
 181
 182
 183
 184
 185
 186
 187
 188
 189
 190
 191
 192
 193
 194
 195
 196
 197
 198
 199
 200
 201
 202
 203
 204
 205
 206
 207
 208
 209
 210
 211
 212
 213
 214
 215
 216
 217
 218
 219
 220
 221
 222
 223
 224
 225
 226
 227
 228
 229
 230
 231
 232
 233
 234
 235
 236
 237
 238
 239
 240
 241
 242
 243
 244
 245
 246
 247
 248
 249
 250
 251
 252
 253
 254
 255
 256
 257
 258
 259
 260
 261
 262
 263
 264
 265
 266
 267
 268
 269
 270
 271
 272
 273
 274
 275
 276
 277
 278
 279
 280
 281
 282
 283
 284
 285
 286
 287
 288
 289
 290
 291
 292
 293
 294
 295
 296
 297
 298
 299
 300
 301
 302
 303
 304
 305
 306
 307
 308
 309
 310
 311
 312
 313
 314
 315
 316
 317
 318
 319
 320
 321
 322
 323
 324
 325
 326
 327
 328
 329
 330
 331
 332
 333
 334
 335
 336
 337
 338
 339
 340
 341
 342
 343
 344
 345
 346
 347
 348
 349
 350
 351
 352
 353
 354
 355
 356
 357
 358
 359
 360
 361
 362
 363
 364
 365
 366
 367
 368
 369
 370
 371
 372
 373
 374
 375
 376
 377
 378
 379
 380
 381
 382
 383
 384
 385
 386
 387
 388
 389
 390
 391
 392
 393
 394
 395
 396
 397
 398
 399
 400
 401
 402
 403
 404
 405
 406
 407
 408
 409
 410
 411
 412
 413
 414
 415
 416
 417
 418
 419
 420
 421
 422
 423
 424
 425
 426
 427
 428
 429
 430
 431
 432
 433
 434
 435
 436
 437
 438
 439
 440
 441
 442
 443
 444
 445
 446
 447
 448
 449
 450
 451
 452
 453
 454
 455
 456
 457
 458
 459
 460
 461
 462
 463
 464
 465
 466
 467
 468
 469
 470
 471
 472
 473
 474
 475
 476
 477
 478
 479
 480
 481
 482
 483
 484
 485
 486
 487
 488
 489
 490
 491
 492
 493
 494
 495
 496
 497
 498
 499
 500
 501
 502
 503
 504
 505
 506
 507
 508
 509
 510
 511
 512
 513
 514
 515
 516
 517
 518
 519
 520
 521
 522
 523
 524
 525
 526
 527
 528
 529
 530
 531
 532
 533
 534
 535
 536
 537
 538
 539
 540
 541
 542
 543
 544
 545
 546
 547
 548
 549
 550
 551
 552
 553
 554
 555
 556
 557
 558
 559
 560
 561
 562
 563
 564
 565
 566
 567
 568
 569
 570
 571
 572
 573
 574
 575
 576
 577
 578
 579
 580
 581
 582
 583
 584
 585
 586
 587
 588
 589
 590
 591
 592
 593
 594
 595
 596
 597
 598
 599
 600
 601
 602
 603
 604
 605
 606
 607
 608
 609
 610
 611
 612
 613
 614
 615
 616
 617
 618
 619
 620
 621
 622
 623
 624
 625
 626
 627
 628
 629
 630
 631
 632
 633
 634
 635
 636
 637
 638
 639
 640
 641
 642
 643
 644
 645
 646
 647
 648
 649
 650
 651
 652
 653
 654
 655
 656
 657
 658
 659
 660
 661
 662
 663
 664
 665
 666
 667
 668
 669
 670
 671
 672
 673
 674
 675
 676
 677
 678
 679
 680
 681
 682
 683
 684
 685
 686
 687
 688
 689
 690
 691
 692
 693
 694
 695
 696
 697
 698
 699
 700
 701
 702
 703
 704
 705
 706
 707
 708
 709
 710
 711
 712
 713
 714
 715
 716
 717
 718
 719
 720
 721
 722
 723
 724
 725
 726
 727
 728
 729
 730
 731
 732
 733
 734
 735
 736
 737
 738
 739
 740
 741
 742
 743
 744
 745
 746
 747
 748
 749
 750
 751
 752
 753
 754
 755
 756
 757
 758
 759
 760
 761
 762
 763
 764
 765
 766
 767
 768
 769
 770
 771
 772
 773
 774
 775
 776
 777
 778
 779
 780
 781
 782
 783
 784
 785
 786
 787
 788
 789
 790
 791
 792
 793
 794
 795
 796
 797
 798
 799
 800
 801
 802
 803
 804
 805
 806
 807
 808
 809
 810
 811
 812
 813
 814
 815
 816
 817
 818
 819
 820
 821
 822
 823
 824
 825
 826
 827
 828
 829
 830
 831
 832
 833
 834
 835
 836
 837
 838
 839
 840
 841
 842
 843
 844
 845
 846
 847
 848
 849
 850
 851
 852
 853
 854
 855
 856
 857
 858
 859
 860
 861
 862
 863
 864
 865
 866
 867
 868
 869
 870
 871
 872
 873
 874
 875
 876
 877
 878
 879
 880
 881
 882
 883
 884
 885
 886
 887
 888
 889
 890
 891
 892
 893
 894
 895
 896
 897
 898
 899
 900
 901
 902
 903
 904
 905
 906
 907
 908
 909
 910
 911
 912
 913
 914
 915
 916
 917
 918
 919
 920
 921
 922
 923
 924
 925
 926
 927
 928
 929
 930
 931
 932
 933
 934
 935
 936
 937
 938
 939
 940
 941
 942
 943
 944
 945
 946
 947
 948
 949
 950
 951
 952
 953
 954
 955
 956
 957
 958
 959
 960
 961
 962
 963
 964
 965
 966
 967
 968
 969
 970
 971
 972
 973
 974
 975
 976
 977
 978
 979
 980
 981
 982
 983
 984
 985
 986
 987
 988
 989
 990
 991
 992
 993
 994
 995
 996
 997
 998
 999
 1000
 1001
 1002
 1003
 1004
 1005
 1006
 1007
 1008
 1009
 1010
 1011
 1012
 1013
 1014
 1015
 1016
 1017
 1018
 1019
 1020
 1021
 1022
 1023
 1024
 1025
 1026
 1027
 1028
 1029
 1030
 1031
 1032
 1033
 1034
 1035
 1036
 1037
 1038
 1039
 1040
 1041
 1042
 1043
 1044
 1045
 1046
 1047
 1048
 1049
 1050
 1051
 1052
 1053
 1054
 1055
 1056
 1057
 1058
 1059
 1060
 1061
 1062
 1063
 1064
 1065
 1066
 1067
 1068
 1069
 1070
 1071
 1072
 1073
 1074
 1075
 1076
 1077
 1078
 1079
 1080
 1081
 1082
 1083
 1084
 1085
 1086
 1087
 1088
 1089
 1090
 1091
 1092
 1093
 1094
 1095
 1096
 1097
 1098
 1099
 1100
 1101
 1102
 1103
 1104
 1105
 1106
 1107
 1108
 1109
 1110
 1111
 1112
 1113
 1114
 1115
 1116
 1117
 1118
 1119
 1120
 1121
 1122
 1123
 1124
 1125
 1126
 1127
 1128
 1129
 1130
 1131
 1132
 1133
 1134
 1135
 1136
 1137
 1138
 1139
 1140
 1141
 1142
 1143
 1144
 1145
 1146
 1147
 1148
 1149
 1150
 1151
 1152
 1153
 1154
 1155
 1156
 1157
 1158
 1159
 1160
 1161
 1162
 1163
 1164
 1165
 1166
 1167
 1168
 1169
 1170
 1171
 1172
 1173
 1174
 1175
 1176
 1177
 1178
 1179
 1180
 1181
 1182
 1183
 1184
 1185
 1186
 1187
 1188
 1189
 1190
 1191
 1192
 1193
 1194
 1195
 1196
 1197
 1198
 1199
 1200
 1201
 1202
 1203
 1204
 1205
 1206
 1207
 1208
 1209
 1210
 1211
 1212
 1213
 1214
 1215
 1216
 1217
 1218
 1219
 1220
 1221
 1222
 1223
 1224
 1225
 1226
 1227
 1228
 1229
 1230
 1231
 1232
 1233
 1234
 1235
 1236
 1237
 1238
 1239
 1240
 1241
 1242
 1243
 1244
 1245
 1246
 1247
 1248
 1249
 1250
 1251
 1252
 1253
 1254
 1255
 1256
 1257
 1258
 1259
 1260
 1261
 1262
 1263
 1264
 1265
 1266
 1267
 1268
 1269
 1270
 1271
 1272
 1273
 1274
 1275
 1276
 1277
 1278
 1279
 1280
 1281
 1282
 1283
 1284
 1285
 1286
 1287
 1288
 1289
 1290
 1291
 1292
 1293
 1294
 1295
 1296
 1297
 1298
 1299
 1300
 1301
 1302
 1303
 1304
 1305
 1306
 1307
 1308
 1309
 1310
 1311
 1312
 1313
 1314
 1315
 1316
 1317
 1318
 1319
 1320
 1321
 1322
 1323
 1324
 1325
 1326
 1327
 1328
 1329
 1330
 1331
 1332
 1333
 1334
 1335
 1336
 1337
 1338
 1339
 1340
 1341
 1342
 1343
 1344
 1345
 1346
 1347
 1348
 1349
 1350
 1351
 1352
 1353
 1354
 1355
 1356
 1357
 1358
 1359
 1360
 1361
 1362
 1363
 1364
 1365
 1366
 1367
 1368
 1369
 1370
 1371
 1372
 1373
 1374
 1375
 1376
 1377
 1378
 1379
 1380
 1381
 1382
 1383
 1384
 1385
 1386
 1387
 1388
 1389
 1390
 1391
 1392
 1393
 1394
 1395
 1396
 1397
 1398
 1399
 1400
 1401
 1402
 1403
 1404
 1405
 1406
 1407
 1408
 1409
 1410
 1411
 1412
 1413
 1414
 1415
 1416
 1417
 1418
 1419
 1420
 1421
 1422
 1423
 1424
 1425
 1426
 1427
 1428
 1429
 1430
 1431
 1432
 1433
 1434
 1435
 1436
 1437
 1438
 1439
 1440
 1441
 14

Beispiele 25 bis 27

Ethenpolymerisation

In einem 1l-Autoklaven wurden bei 70°C 400 ml Toluol vorgelegt,
 5 dann wurde die in Tabelle 3 angegebene Menge Katalysator in 2.5
 ml einer 30%igen MAO-Lösung (12 mmol) suspendiert und nach 10 Mi-
 nuten in den Reaktor eingebracht. Die Polymerisation wurde durch
 Aufpressen von 40 bar Ethylen gestartet. Nach einer Stunde Poly-
 merisationszeit bei 40 bar Ethylen und 70°C wurde die Reaktion
 10 durch Entspannen abgebrochen und das Polymer wie zuvor beschrie-
 ben aufgearbeitet.

Tabelle 3: Ergebnisse der Ethylenpolymerisation

| | | | | | | | |
|----|------|----------------|-----------------|---------------|-----------------|------------------------------|------------------|
| 15 | Bsp. | Kat. (Bsp.) | Menge [mmol] | Hexen [ml] | Ausbeute [g] | Aktivität [gP/mmol·bar·h] | η [dl/g] |
| | 25 | 5 | 0.056 | - | 12 | 5.4 | 6.3 |
| | 26 | 5 | 0.056 | 40 | 7 | 3.1 | 5.69 |
| 20 | 27 | 8 | 0.06 | - | 3 | 1.2 | 15.1 |

Beispiel 28

Ethenpolymerisation

25

Die Polymerisation wurde wie für Bsp. 25 bis 27 beschrieben
 durchgeführt. Der Chromkomplex aus Beispiel 9 wurde verwendet.
 Als Cokatalysator wurden 2 ml Triethylaluminium (4 mmol) einge-
 setzt.

30

Es konnten 14.5 g Polyethylen mit einem η -Wert von 7.8 dl/g er-
 halten werden. Die Aktivität betrug 3 gP/mmol·bar·h.

35

40

45

Patentansprüche

1. Katalysatorsysteme enthaltend

5

(A) mindestens eine Imidochromverbindung, erhältlich durch ein Verfahren, welches folgende Verfahrensschritte beinhaltet:

10

(a) Kontaktieren einer Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung $R^1-N=S=O$ oder $R^2-N=S=O$, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

15

R^1 C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, wobei der organische Rest R^1 auch inerte Substituenten tragen kann, SiR^3_3 ,

20

R^2 $R^3C=NR^4$, $R^3C=O$, $R^3C=O(OR^4)$, $R^3C=S$, $(R^3)_2P=O$, $(OR^3)_2P=O$, SO_2R^3 , $R^3R^4C=N$, NR^3R^4 oder BR^3R^4 ,

25

R^3, R^4 unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 und R^4 auch inerte Substituenten tragen können,

30

(b) Kontaktieren des so erhaltenen Reaktionsproduktes mit Chlor, wenn eine Sulfinylverbindung $R^1-N=S=O$ eingesetzt wurde und für den Fall, daß eine N-Sulfinylverbindung $R^2-N=S=O$ eingesetzt wurde, mit Chlor oder Sulfurylchlorid oder mit keinem weiteren Reagens,

35

(B) mindestens eine Aktivatorverbindung

und

40

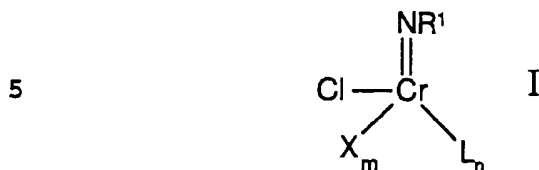
(C) gewünschtenfalls einen oder mehrere weitere für die Polymerisation von Olefinen übliche Katalysatoren.

45

2. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, in welchem die Imidochromverbindung durch Kontaktieren von Dioxochromdichlorid mit der N-Sulfinylverbindung erhältlich ist.

30

3. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, in welchem Imidochromverbindungen der allgemeinen Formel I



10 verwendet werden, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR⁵R⁶, NP(R⁵)₃, OR⁵, OSi(R⁵)₃, SO₃R⁵, OC(O)R⁵, β-Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF₄⁻, PF₆⁻, oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- 15 R¹ C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, wobei der organische Rest R¹ auch inerte Substituenten tragen kann, SiR³₃,
- 20 R³, R⁵, R⁶ unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R³, R⁵ und R⁶ auch inerte Substituenten tragen können,
- 25 L neutraler Donor,
- n 0 bis 3,
- m 1 für dianionische X, 2 für monoanionische X

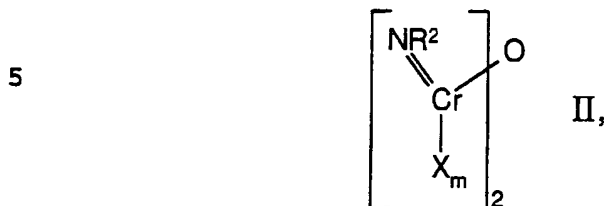
30

4. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivatorverbindung (B) aus der Gruppe Aluminoxan, Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Methylaluminiumdichlorid, Ethylaluminiumchlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Trispentafluorophenylboran ausgewählt ist.
- 35

40

45

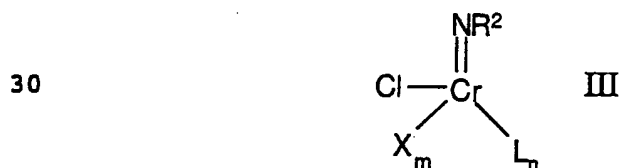
5. Imidochromverbindung der allgemeinen Formel II



10 worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- R^2 $R^3C=NR^4$, $R^3C=O$, $R^3C=O(OR^4)$, $R^3C=S$, $(R^3)_2P=O$, $(OR^3)_2P=O$, SO_2R^3 , $R^3R^4C=N$, NR^3R^4 oder BR^3R^4 ,
- X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR^5R^6 , $NP(R^5)_3$, OR^5 , $OSi(R^5)_3$, SO_3R^5 , $OC(O)R^5$, β -Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- R^3-R^6 unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 bis R^6 auch inerte Substituenten tragen können,
- 25 m 1 für dianionische X , 2 für monoanionische X

6. Imidochromverbindung der allgemeinen Formel III



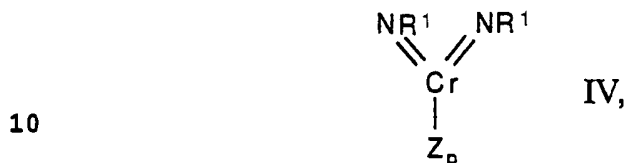
worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 35 R^2 $R^3C=NR^4$, $R^3C=O$, $R^3C=O(OR^4)$, $R^3C=S$, $(R^3)_2P=O$, $(OR^3)_2P=O$, SO_2R^3 , $R^3R^4C=N$, NR^3R^4 oder BR^3R^4 ,
- X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR^5R^6 , $NP(R^5)_3$, OR^5 , $OSi(R^5)_3$, SO_3R^5 , $OC(O)R^5$, β -Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- 40 R^3-R^6 unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 bis R^6 auch inerte Substituenten tragen können,
- 45

32

L neutraler Donor,
 n 0 bis 3,
 m 1 für dianionische X, 2 für monoanionische X

- 5 7. Verfahren zur Herstellung einer Imidochromverbindung der allgemeinen Formel IV,



worin die Variablen die in Anspruch 3 genannte Bedeutung haben und:

15

Z unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR⁵R⁶, NP(R⁵)₃, OR⁵, OSi(R⁵)₃, SO₃R⁵, OC(O)R⁵, β-Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF₄, PF₆, oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,

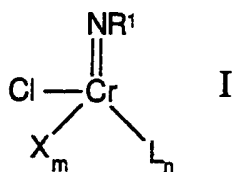
20

p 1 für dianionische Z, 2 für monoanionische Z,

- 25 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung R¹-NSO umsetzt.

8. Verfahren zur Herstellung einer Imidochromverbindung der allgemeinen Formel I

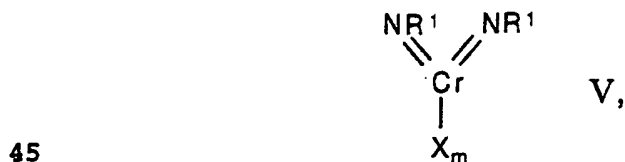
30



35

worin die Variablen die in Anspruch 3 genannte Bedeutung haben:

- 40 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Imidochromverbindung der allgemeinen Formel V

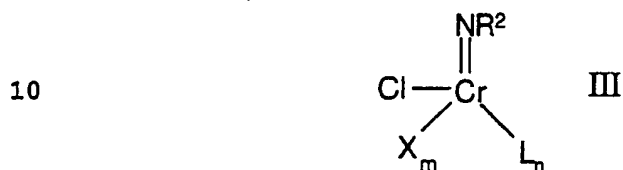


worin die Variablen die in Anspruch 3 genannte Bedeutung haben,

mit Chlor umgesetzt.

5

9. Verfahren zur Herstellung einer Imidochromverbindung der allgemeinen Formel III



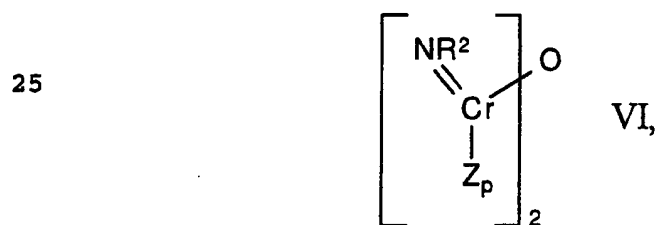
15

worin die Variablen die in Anspruch 6 genannte Bedeutung haben,

dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung $\text{R}^2\text{-N=S=O}$ in Gegenwart von Chlor oder Sulfurylchlorid umgesetzt.

20

10. Verfahren zur Herstellung einer Imidochromverbindung der allgemeinen Formel VI



30

worin die Variablen die in Anspruch 6 und 7 genannte Bedeutung haben,

35

dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung $\text{R}^2\text{-NSO}$ umgesetzt.

11. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 300°C und bei Drücken von 1 bis 4000 bar, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Anwesenheit eines Katalysatorsystems gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 durchführt.
- 40

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gasphase, Lösung oder Suspension durchführt.
- 45

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Olefin ausgewählt aus der Gruppe Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Okten, Cyclopenten und Norbornen polymerisiert wird.

5

14. Verfahren gemäß den Ansprüchen 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Katalysatorsystem gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 auf einem Träger immobilisiert ist.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/07103

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F11/00 C08F4/69 C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | EP 0 641 804 A (BP CHEMICALS LTD., UK) 8 March 1995 (1995-03-08) cited in the application page 5 -page 12 ----- | 1,5-11 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 November 2000

Date of mailing of the international search report

13/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bader, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07103

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0641804 | A | 08-03-1995 | NONE |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07103

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F11/00 C08F4/69 C08F10/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | EP 0 641 804 A (BP CHEMICALS LTD., UK) 8. März 1995 (1995-03-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 5 -Seite 12 ----- | 1,5-11 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. November 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bader, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07103

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0641804 A | 08-03-1995 | KEINE | |